

Translation Attached

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-203154

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

---

(51)Int.Cl.

B41M 5/00  
B41J 2/01

---

(21)Application number : 11-008569

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 14.01.1999

(72)Inventor : FUTAMI SATOSHI  
ITO NOBUYUKI

---

## (54) COATING MATERIAL AND SHEET FOR INK JET RECORDING

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve ink acceptability such as ink absorptivity or clearability, water resistance, blocking resistance and curling resistance by a method wherein porous organic particles and a binder are included in a coating material, which is formed on a sheet for ink jet recording as a coating film.

SOLUTION: In a coating material for ink jet recording, in which a water base ink is employed, particles having a surface state, the specific surface area of which is increased due to the presence of fine pores, unevenness or the like or porous organic particles, the specific surface area of which is prepared to be 10-100 m<sup>2</sup>/g, and a binder consisting of a polymer obtained by polymerizing radically polymerizable monomers in the presence of a water-soluble polymer are included. The average particle diameter of the porous organic particles is not limited but the preferable average particle diameter lies within the range of 0.05-2  $\mu$ m and especially within the range of 0.1-0.3  $\mu$ m. The above porous organic particle is obtained as a copolymer particle having a crosslinked structure through, for example, the copolymerization of a crosslinkable monomer and another monomer.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]


[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]



*Patent*

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開 2000-203154 (P2000-203154A)

(43) 【公開日】 平成 12 年 7 月 25 日 (2000. 7. 25)

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用コーティング材およびインクジェット記録用シート

(51) 【国際特許分類第 7 版】

B41M 5/00

B41J 2/01

【F I】

B41M 5/00 B

B41J 3/04 101 Y

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 5

【出願形態】 OL

【全頁数】 12

(21) 【出願番号】 特願平 11-8569

(22) 【出願日】 平成 11 年 1 月 14 日 (1999. 1. 14)

(71) 【出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号

(72) 【発明者】

【氏名】 二見 聡

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 20 31 54(P2000 - 20 31 54A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 July 25 day (2000.7.25)

(54) [Title of Invention] COATING MATERIAL AND INK JET RECORDING SHEET FOR INKJET RECORDING

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

B41M 5/00

B41J 2/01

[FI]

B41M 5/00 B

B41J 3/04 101 Y

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 5

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 12

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 11 - 8569

(22) [Application Date] 1999 January 14 day (1999.1.14)

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000004178

[Name] JSR CORPORATION (DB 69-056-7144)

[Address] Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24

(72) [Inventor]

[Name] Futami Satoshi

【住所又は居所】東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号  
ジェイエスアール株式会社内|

(72) 【発明者】

【氏名】伊藤 信幸|

【住所又は居所】東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号  
ジェイエスアール株式会社内|

【テーマコード (参考)】2C0562H086

【Fターム (参考)】2C056 EA13 FC06 2H086 BA14 BA3  
(57) 【要約】

【課題】 インク吸収性や鮮明性等のインク受理性、耐水性、耐ブロッキング性および耐カール性等に優れたインクジェット記録用シートを与え得るインクジェット記録用コーティング材および上記特性に優れたインクジェット記録用シートを提供すること。

【解決手段】 (イ) 多孔質有機粒子および(ロ) バインダーを含有すること特徴とするインクジェット記録用コーティング材が提供される。|

【特許請求の範囲】 |

【請求項 1】 (イ) 多孔質有機粒子および(ロ) バインダーを含有すること特徴とするインクジェット記録用コーティング材。

【請求項 2】 (イ) 多孔質有機粒子がカチオン性であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録用コーティング材。

【請求項 3】 (イ) 多孔質有機粒子の比表面積が  $10 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$  であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインクジェット記録用コーティング材。

【請求項 4】 (ロ) バインダーとして、ラジカル重合可能な単量体を水溶性高分子の存在下に重合して得られる重合体を用いることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のインクジェット記録用コーティング材。

【請求項 5】 シート上に、請求項 1～4 のいずれかに記載のインクジェット記録用コーティング材の塗膜が形成されていることを特徴とするインクジェット記録用シート。

[Address] Inside of Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144)

(72) [Inventor]

[Name] Ito Nobuyuki

[Address] Inside of Tokyo Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144)

[Theme Code (Reference)] 2C0562H086

(57) [Abstract]

[Problem] Offer coating material for inkjet recording which can give ink jet recording sheet which is superior in ink absorbancy and clarity or other ink receptivity, water resistance, antiblocking property and the curl resistance etc and ink jet recording sheet which is superior in above-mentioned characteristic.

[Means of Solution] (i) Coating material for inkjet recording which is made thing feature which contains porous organic particle and (jp2) binder is offered.

[Claim(s)]

[Claim 1] (i) Coating material for inkjet recording which is made thing feature which contains porous organic particle and (jp2) binder.

[Claim 2] (i) Coating material for inkjet recording which is stated in Claim 1 which designates that porous organic particle is cation as feature.

[Claim 3] (i) Coating material for inkjet recording which is stated in Claim 1 or 2 which designates that specific surface area of porous organic particle is 10 to 100 m<sup>2</sup>/g as feature.

[Claim 4] (ロ) As binder, polymerizing radically polymerizable monomer under existing of water soluble polymer, the coating material for inkjet recording which it states in any of Claim 1 to 3 which designates that it uses polymer which is acquired as feature.

[Claim 5] On sheet, ink jet recording sheet which designates that at coating of coating material for inkjet recording which is stated in any of Claims 1 through 4 is formed as feature.

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主として水性インクを使用するインクジェット記録用コーティング材およびインクジェット記録用記録シートに関する。詳しくは、インク吸収性および鮮明性等のインク受理性、耐水性、耐ブロッキング性および耐カール性等に優れたインクジェット記録用シートを製造し得るコーティング材および上記特性に優れたインクジェット記録用シートに関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、印字の際の騒音を抑えられ、かつカラー印刷および高速印字が可能という利点を有している。そのため、応用の範囲は、ファクシミリや各種プリンター等多岐にわたっている。この方式により使用される被記録体として、主に、紙、プラスチック製のフィルムシートが挙げられる。また、この被記録体の表面には、インクジェット記録機の機能を遺憾なく果たさせるべく、インクジェット記録用コーティング材が形成されている。

【0003】しかし、インクジェット記録機の技術向上のため、さらなる印字の高速化、多色化が可能となったことにより、それに伴って、インクジェット記録用の被記録体の一層の向上が要求されるようになってきている。すなわち、インク吸収性や鮮明性等のインク受理性、耐水性、耐ブロッキング性および耐カール性等の特性において、より高水準のものが要求されている。この要求に応えるため、種々の検討が行われているが、いずれかの性質が改善されたとしても、これら諸性質を同時に改善するには至っておらず、未だ要求に対し、十分にできていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、インク吸収性および鮮明性等のインク受理性、耐水性、耐ブロッキング性および耐カール性等に優れたインクジェット記録用シートを与え得るインクジェット記録用コーティング材を提供することにある。本発明の他の目的は、上記特性に優れたインクジェット記録用シートを提供することにある。

【0005】本発明によれば、下記インクジェット記録用コーティング材およびインクジェット記録用シートが提供されて、本発明の上記目的が達成される。

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards coating material for inkjet recording and recording sheet for the inkjet recording which use aqueous ink mainly. Details regard coating material which can produce ink jet recording sheet which is superior in ink absorbancy and clarity or other ink receptivity, water resistance, antiblocking property and the curl resistance etc and ink jet recording sheet which is superior in above-mentioned characteristic.

[0002]

[Prior Art] Ink jet recording, case of printing can hold down noise, has possessed benefit that at same time color printing and high speed printing are possible. Because of that, it covers range of application, diversity such as facsimile and various printer. Mainly, you can list film sheet of paper and plastic as material being recorded which is used by this system. In addition, function of inkjet recording machine is carried out in surface of this material being recorded without regrettable in order that coating material for the inkjet recording is formed.

[0003] But, for technology improvement of inkjet recording machine, it has reached the point where more improvement of material being recorded for inkjet recording is required. The acceleration of further printing, due to fact that making multicolored becomes possible, attendant upon that. In namely, ink absorbancy and clarity or other ink receptivity, water resistance, antiblocking property and curl resistance or other characteristic, from those of high level are required. In order to answer to this request, various examination is done, but assuming that property of any was improved, you improve these property simultaneously, what has not reached, it has not answered to the fully vis-a-vis request still, is present state.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] Objective of this invention is to offer coating material for inkjet recording which can give ink jet recording sheet which is superior in ink absorbancy and clarity or other ink receptivity, the water resistance, antiblocking property and curl resistance etc. Other objective of this invention is to offer ink jet recording sheet which is superior in above-mentioned characteristic.

[0005] According to this invention, coating material and ink jet recording sheet for the below-mentioned inkjet recording being offered, above-mentioned objective of the this invention is achieved.

(1) (イ) 多孔質有機粒子および(ロ) バインダーを含有すること特徴とするインクジェット記録用コーティング材。

(2) (イ) 多孔質有機粒子がカチオン性であることを特徴とする上記(1)に記載のインクジェット記録用コーティング材。

(3) (イ) 多孔質有機粒子の比表面積が $10 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のインクジェット記録用コーティング材。

(4) (ロ) バインダーとして、ラジカル重合可能な単量体を水溶性高分子の存在下に重合して得られる重合体を用いることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のインクジェット記録用コーティング材。

(5) シート上に、上記(1)～(4)のいずれかに記載のインクジェット記録用コーティング材の塗膜が形成されていることを特徴とするインクジェット記録用シート。

[0006]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。本発明のインクジェット記録用コーティング材に含有される(イ) 多孔質有機粒子は、例えば細孔や凹凸等の存在により比表面積が増加した表面状態となった粒子であり、その比表面積は、好ましくは $10 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $50 \sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $70 \sim 85 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、多孔質性に乏しくなりインクを十分に固着できず十分な鮮明性の画像が得られない。更に多孔質性の低下とともに、印刷面が水と接触するとインクが滲み取れる等の耐水性の低下が見られる。また、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい(イ) 多孔質有機粒子を作製することは困難である。上記比表面積は、一般にBET法(J. Am. Chemical Society, 60巻, 309頁(1938)参照)と呼称される窒素吸着方法によって測定される値である。このBET法は、当業者は良く知っている。

[0007] (イ) 多孔質有機粒子の平均粒子径は、 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 、特に $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。本発明において、(イ) 多孔質有機粒子の平均粒子径は、透過電子顕微鏡検査(TEM)による方法により測定される。この方法では、サンプルを液体媒質中に分散し、分散した粒子がTEMグリッド上に示されるまで、その濃度を調節する。次に、Kontron Instruments(マサチューセッツ州、

(1) (イ) Coating material for inkjet recording which is made this feature which contains porous organic particle and (jp2) binder.

(2) (イ) Coating material for inkjet recording which is stated in the above-mentioned (1) which designates that porous organic particle is cation as feature.

(3) (イ) Coating material for inkjet recording which is stated in above (1) or (2) which designates that specific surface area of porous organic particle is 10 to 100  $\text{m}^2/\text{g}$  as feature.

(4) (ロ) As binder, polymerizing radically polymerizable monomer under existing of water soluble polymer, the coating material for inkjet recording which it states in any of the above-mentioned (1) to (3) which designates that it uses polymer which is acquired as feature.

(5) On sheet, ink jet recording sheet which designates that coating of coating material for inkjet recording which is stated in any of the above-mentioned (1) to (4) is formed as feature.

[0006]

[Embodiment of Invention] Below, this invention is detailed. (J2) porous organic particle which is contained in coating material for inkjet recording of this invention is particle, which becomes surface state where specific surface area increases with for example pore and unevenness or other existence, specific surface area, is preferably 10 to 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , the more preferably 50 to 90  $\text{m}^2/\text{g}$  and particularly preferably 70 to 85  $\text{m}^2/\text{g}$ . When specific surface area is under 10  $\text{m}^2/\text{g}$ , it becomes scanty in porosity and not be able to become fixed in fully, image of sufficient clarity is not acquired ink. Furthermore when with decrease of porosity, printed surface contacts with the water, oozing decrease of or other water resistance which comes off you can see the ink. In addition, it is difficult to produce (J2) porous organic particle where specific surface area is larger than 100  $\text{m}^2/\text{g}$ . Above-mentioned specific surface area is value which is measured generally the BET method (J. Am. Chemical Society, Vol. 60, 309 page (1938) reference) with by nitrogen adsorption method which is named. This BET method has known person skilled in the art well.

[0007] (イ) As for average particle diameter of porous organic particle, 0.05 to 2  $\mu\text{m}$ , especially it is desirable to be range of 0.1 to 0.3  $\mu\text{m}$ . Regarding to this invention, average particle diameter of (jp1) porous organic particle is measured by the method due to transmission electron microscope inspection (TEM). With this method, sample is dispersed in liquid medium, until particle which is dispersed is shown on TEM grid, concentration is adjusted. Next, projecting multiple field on

エバーレット)によって製造された画像分析系を用いて、グリッド上の多重フィールドを映写して、1000個以上の粒子が撮影され、記録されるまで、ビデオテープに記録する。次に、記録された画像を、収差を解消し、バックグラウンドを調節し、画像を正常化するためのフレームワークボードを備えた画像分析コンピュータに供給する。二次元フィールドでの個々の粒子の粒子径に関して、例えば、ASTM D3849-89に述べられているような、周知の方法を用いて測定する。測定値は、粒子個々に、または統計的分布あるいはヒストグラム分布として再現することができ、平均粒子径は、数平均粒子径として算出される。

【0008】また、かかる(イ)多孔質有機粒子は、インク中のアニオン性染料の固着性を向上されるため、カチオン性であることが好ましい。

【0009】(イ)多孔質有機粒子は、例えば架橋性単量体とその他の単量体を共重合することにより、架橋構造を有する共重合体粒子として得ることができる。この架橋構造を有する共重合体粒子を製造するにあたり、架橋性単量体は、好ましくは5~80重量%、さらに好ましくは5~60重量%、特に好ましくは7~60重量%であり、一方他の単量体は、好ましくは20~95重量%、さらに好ましくは40~95重量%、特に好ましくは40~93重量%用いられる。架橋性単量体が5重量%未満では、十分な多孔質性の有機粒子が得られず、また80重量%を越えると硬度が高くなり、多孔質有機粒子が脆くなってしまい好ましくない。

【0010】上記「架橋性単量体」としては、ジビニルベンゼンに代表されるジビニル芳香族化合物、あるいはエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートに代表される多価アクリレート化合物などの2つ以上の重合性2重結合を有する化合物を好ましく用いることができる。

【0011】上記多価アクリレート化合物の例としては、次の化合物を挙げることができる。

(1)ジアクリレート化合物：ポリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2,2'-ビス(4-アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン等

grid making use of image analysis system which is produced by Kontron Instruments (Massachusetts, bar レッ jp7), until particle of 1000 or greater is photographed, is recorded, it records to video tape. Next, image which is recorded, aberration is cancelled, background is adjusted, is supplied to image analysis computer which has frame-wobble bar board in order normalizing to do image. With two dimensions field it seems that is expressed to for example ASTM D3849-89 in regard to the particle diameter of individual particle, it measures making use of the widely known method. It is possible or as statistical distribution or histogram distribution as for measured value, the particle individually, reproduction to do, average particle diameter is calculated as the number average particle diameter.

【0008】In addition, as for this (jp1) porous organic particle, because solid adhesion property of anionic dye in the ink it improves, it is desirable to be a cation.

【0009】(イ) It can acquire porous organic particle, as copolymer particle which possesses crosslinked structure by copolymerizing for example cross-linking monomer and other monomer. When copolymer particle which possesses this crosslinked structure is produced, cross-linking monomer, the preferably 5 to 80 weight%, furthermore is preferably 5 to 60 weight% and particularly preferably 7 to 60 weight%, other monomer is used, preferably 20 to 95 weight%, furthermore preferably 40 to 95 weight% and particularly preferably 40 to 93 wt% on one hand. cross-linking monomer is not acquired under 5 weight%, organic particle of sufficient porosity, in addition when it exceeds 80 weight%, hardness becomes high, porous organic particle becomes brittle and is not desirable.

【0010】Description above "cross-linking monomer" as, compound which possesses polymerizability double bond of the polyvalent acrylate compound or other 2 or more which is represented in divinyl aromatic compound or ethyleneglycol dimethacrylate, trimethylolpropane trimethacrylate, the ethyleneglycol diacrylate and trimethylolpropane triacrylate which are represented in divinyl benzene can be used desirably.

【0011】As example of above-mentioned polyvalent acrylate compound, following compound can be listed.

(1) Such as diacrylate compound: polyethylene glycol diacrylate, 1,3-butylene glycol diacrylate, 1,6-hexane glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, polypropylene glycol diacrylate, 2,2'-bis(4-acryloxy propyloxy phenyl) propane and 2,2'-bis(4-acryloxy diethoxy phenyl) propane

(2) トリアクリレート化合物：トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート等

(3) テトラアクリレート化合物：テトラメチロールメタンテトラアクリレート等

(4) ジメタクリレート化合物：エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン等

(5) トリメタクリレート化合物：トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート等

【0012】以上の架橋性単量体のうち、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートをを用いることが好ましく、特にジビニルベンゼンが好ましい。またこれらの架橋性単量体は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0013】架橋性単量体と共重合させるその他の単量体としては、次の化合物を挙げることができる。

(1) ビニル芳香族化合物：スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、フルオルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等

(2) 不飽和カルボン酸化合物：マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等

(3) 不飽和ジカルボン酸無水物：無水マレイン酸等

(4) シアン化ビニル化合物：アクリロニトリル、メタクリロニトリル等

【0014】(5) アクリル酸エステル：メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシ

(2) Such as triacrylate compound : trimethylolpropane triacrylate, trimethylol ethane triacrylate and tetra methylol methane triacrylate

(3) Such as tetra acrylate compound : tetra methylol methane tetra acrylate

(4) Such as dimethacrylate compound : ethyleneglycol dimethacrylate, diethylene glycol dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, 1,3-butylene glycol dimethacrylate, 1,4-butylene glycol dimethacrylate, 1,6-hexane glycol dimethacrylate, neopentyl glycol dimethacrylate, dipropylene glycol dimethacrylate, polypropylene glycol dimethacrylate and 2,2'-bis(4-methacryloxy diethoxy phenyl) propane

(5) Such as trimethacrylate compound : trimethylolpropane trimethacrylate and trimethylol ethane trimethacrylate

[0012] Among cross-linking monomer above, it is desirable to use divinyl benzene, ethyleneglycol dimethacrylate and the trimethylolpropane trimethacrylate, especially divinyl benzene is desirable. In addition you can use these cross-linking monomer, combining 1 kind alone or 2 kinds or more.

[0013] Following compound can be listed cross-linking monomer and as other monomer which are copolymerized.

(1) Vinyl aromatic compound : Such as styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, p-methylstyrene, vinyl xylene, monochlorostyrene, dichlorostyrene, mono bromo styrene, dibromo styrene, fluoro styrene, p-t-butyl styrene, ethyl styrene and vinyl naphthalene

(2) Such as unsaturated carboxylic acid compound : maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, acrylic acid, methacrylic acid and crotonic acid

(3) Such as unsaturated dicarboxylic acid anhydride : maleic anhydride

(4) Such as vinyl cyanide compound : acrylonitrile and methacrylonitrile

[0014] (5) Acrylic acid ester : Such as methyl acrylate, ethyl acrylate, propyl acrylate, butyl acrylate, amyl acrylate, hexyl acrylate, octyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, cyclohexyl acrylate, dodecyl acrylate, octadecyl acrylate,

ルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等

(6) メタクリル酸エステル：メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等

(7) 不飽和カルボン酸アミド：アクリルアミド、メタクリルアミド等

(8) 共役ジオレフィン化合物：ブタジエン、イソプレン等

これらのその他の単量体は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。また、2種以上の架橋性単量体と、2種以上のその他の単量体とを組み合わせ使用することもできる。

【0015】共重合は、それ自体公知の方法で行なうことができる。例えば、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等により、共重合して(イ)多孔質有機粒子を構成し得る架橋構造を有する有機ポリマーを得ることができる。温度条件、重合時間、その他の重合条件は、共重合する単量体の種類、所望の分子量等の特性に応じて適宜選択される。勿論、架橋性単量体は重合開始時に存在してもよいし、また他の単量体がある程度重合した段階で重合系に添加して反応させてもよい。

【0016】(イ)多孔質有機粒子を構成し得る有機ポリマーは、ランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。また、非架橋構造の有機重合体粒子の表面上記多官能性重合性単量体をグラフト重合し、あるいは多官能性単量体と単官能性単量体とを共グラフト重合して表面を架橋構造としたものも、(イ)多孔質有機粒子を構成し得る有機ポリマー粒子になり得る。

【0017】上記有機ポリマー粒子の製造方法としては、水系媒体中または有機溶媒中で重合後、粉碎により所望の比表面積、粒径に調整する方法、重合時に単量体を水系媒体中に微分散して、所望の比表面積、粒径の多孔質有機ポリマー粒子として取得する方法等が採用できる

phenyl acrylate and benzyl acrylate

(6) Such as methacrylic acid ester : methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, butyl methacrylate, amyl methacrylate, hexyl methacrylate, octyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, dodecyl methacrylate, octadecyl methacrylate, phenyl methacrylate and benzyl methacrylate

(7) Such as unsaturated carboxylic acid amide : acrylamide and methacrylamide

(8) Such as conjugated diolefin compound : butadiene and isoprene

You can use these other monomer, combining 1 kind alone or 2 kinds or more. In addition, it can also use combining with cross-linking monomer of 2 kinds or more and the other monomer of 2 kinds or more.

[0015] To do with that itself known method it is possible copolymerization. With for example solution polymerization method, emulsion polymerization method and suspension polymerization method etc, copolymerizing, it can acquire organic polymer which possesses crosslinked structure which can form (jp1) porous organic particle. temperature condition, polymerization time and other polymerization condition are selected appropriately the types of monomer which is copolymerized, according to the desired molecular weight or other characteristic. Of course, cross-linking monomer may exist at time of polymerization initiation and, in addition other monomer certain extent adding to polymerization system with step which was polymerized, it is possible to react.

[0016] (i) Organic polymer which can form porous organic particle, may be whichever of random copolymer, the graft copolymer and block copolymer. In addition, graft polymerization it does above-mentioned polyfunctional polymerizable monomer with the surface of organic polymer particle of uncrosslinked construction, or graft copolymerization does polyfunctional monomer and the monofunctional monomer and also those which designate surface as crosslinked structure, can become organic polymer particle which can form (J2) porous organic particle.

[0017] As manufacturing method of above-mentioned organic polymer particle, in aqueous medium or in the organic solvent after polymerizing, method of adjusting desired specific surface area and the particle diameter with powder fragment. At time of polymerization microdispersing doing monomer in the



。重合時に界面活性剤を用いた場合、多孔質有機ポリマー粒子中の界面活性剤の除去は、重合後に生成した多孔質有機ポリマーを水および／または有機溶媒により洗浄することにより行なうことができる。

【0018】(イ) 多孔質有機粒子の水系分散体の製造方法としては、水系媒体中での重合により水系媒体中で、所望の比表面積、粒径の多孔質有機ポリマー粒子を製造し、そのまま水系分散体とする方法が一番簡便であるが、上記した方法で多孔質有機ポリマー粒子を取得した後、水系媒体に分散する方法も採用できる。また、有機溶媒中で重合しても、重合体が粒子状で得られる場合は、そのまま蒸留等により水系媒体に溶媒置換を行なうことで簡便に多孔質有機ポリマーの、即ち(イ) 多孔質有機粒子の水系分散体を得ることができる。水系媒体としては、水および水を主成分とする混合物を挙げることができる。なかでも水が好ましい。|

【0019】(イ) 多孔質有機粒子を水系分散体として得る場合は、水系分散体中の多孔質有機粒子の量は、通常0.1～30重量%、好ましくは0.2～20重量%、さらに好ましくは1～15重量%である。水系分散体中に含有される(イ) 多孔質有機粒子は、親水性有機ポリマー粒子単独、疎水性有機ポリマー粒子単独、あるいはこれらの組み合わせであってもよい。

【0020】(イ) 多孔質有機粒子は、中空粒子であることにより、インクを吸収し固着する部分が増大してインク受理性が向上し、さらには耐水性が向上する。中空粒子は、例えば乳化重合法で得られたシード粒子に多官能性単量体を含有する単量体成分を吸収させ重合する方法で得ることができる。

【0021】また、(イ) 多孔質有機粒子は、前述した如く、カチオン性であることが好ましい。(イ) 多孔質有機粒子をカチオン性とするには、例えば有機粒子とカチオン性化合物を反応させる方法あるいはカチオン性の重合開始剤を用いる等の方法で、有機粒子にカチオン性を付与する方法が挙げられる。|

【0022】本発明のインクジェット記録用コーティング材に含有される(ロ) バインダーとしては、それ自体公知のものを特に制限なく用いることができる。具体的には、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセ

aqueous medium, method etc which you acquire desired specific surface area and as porous organic polymer particle of particle diameter you can adopt. At time of polymerization when surfactant is used, can remove surfactant in porous organic polymer particle, after polymerizing to do by washing porous organic polymer which is formed with water and/or organic solvent.

[0018] (i) As manufacturing method of aqueous dispersion of porous organic particle, in aqueous medium in aqueous medium, it can produce porous organic polymer particle of desired specific surface area and particle diameter with the polymerization, method which is made aqueous dispersion that way is simplest, but after acquiring porous organic polymer particle with method which was inscribed, it can adopt also method which is dispersed to the aqueous medium. In addition, polymerizing in organic solvent, when polymer is acquired with particle, porous organic polymer, namely it can acquire aqueous dispersion of (J2) porous organic particle simply by fact that it does solvent replacement in aqueous medium with distillation etc that way. As aqueous medium, it can list blend which designates water and the water as main component, water is desirable even among them.

[0019] (i) When it can with porous organic particle as aqueous dispersion, quantity of porous organic particle in the aqueous dispersion, usually 0.1 to 30 wt% and preferably 0.2 to 20 wt%, furthermore is the preferably 1 to 15 wt%. (J2) porous organic particle which is contained in aqueous dispersion, may be hydrophilicity organic polymer particle alone, the hydrophobicity organic polymer particle alone or these combinations.

[0020] (i) Porous organic particle absorbs ink by being a hollow particle, and portion which becomes fixed increasing, ink receptivity improves, furthermore water resistance improves. Absorbing monomer component which contains polyfunctional monomer in seed particle which is acquired with for example emulsion polymerization method, it can acquire hollow particle, with method which you polymerize.

[0021] In addition, as for (jp1) porous organic particle, as though you mentioned earlier, it is desirable to be a cation. To designate (jp1) porous organic particle as cation, with or other method which uses the polymerization initiator of method or cation which reacts, method which grants the cation to organic particle can list for example organic particle and cationic compound.

[0022] Can be used without especially restriction as (jp2) binder which is contained in coating material for inkjet recording of this invention, those of that itself public knowledge. Concrete, oxidized starch, etherified starch, carboxymethyl cellulose

ルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体；カゼイン、ゼラチン、大豆タン白、ポリビニルアルコールおよびその誘導体；無水マレイン酸樹脂、通常のスチレン-ブタジエン共重合体；メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス；アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの重合体または共重合体等のアクリル系重合体ラテックス；エチレン-酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス；あるいはこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス；メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化性樹脂；その他ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラル、アルキッド樹脂等が挙げられる。これらは、1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。

【0023】特に好ましいバインダーは、より優れたインク受理性、耐水性および耐ブロッキング性を有するインクジェット記録用コーティング材が得られることから、ラジカル重合可能な単量体を水溶性高分子の存在下に重合して得られる重合体であり、重合を水系媒体中で行い、重合体を分離することなくバインダーを含んだ水系分散体として用いることができる。

【0024】上記水系分散体は、例えば水系媒体中、ラジカル重合可能な単量体成分100重量部に対して、ヒドロキシル基含有水溶性高分子5～500重量部の存在下、該ラジカル重合可能な単量体成分を重合させることにより、バインダーを含有する水系分散体を製造することができる。

【0025】上記水系分散体の製造に使用されるラジカル重合可能な単量体成分の一例として、以下のものが挙げられる。

N-アルキル(メタ)アクリルアミド；アルド基あるいはケト基にもとづくカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-アミル(メタ)アクリレート、i-アミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(シクロ)アルキル(メタ)アクリレート類；

【0026】2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メト

and hydroxyethyl cellulose or other cellulose derivative ; casein and gelatin , soybean Tang white, poly vinyl alcohol and its derivative ; the maleic anhydride resin and conventional styrene - butadiene copolymer ; methyl methacrylate - butadiene copolymer or other conjugated diene polymer latex ; polymer or copolymer or other acrylic polymer latex of acrylic acid ester and methacrylic acid ester ; the ethylene - vinyl acetate copolymer or other vinyl polymer latex ; or functional group-modified polymer latex due to carboxyl group or other functional group-containing monomer of these various polymer ; melamine resin and urea resin or other thermosetting resin ; in addition polymethylmethacrylate , polyurethane resin and unsaturated polyester tree clear, the vinyl chloride - vinyl acetate copolymer , you can list poly vinyl butyral and alkyd resin etc. These are used combining 1 kind alone or two kinds or more.

[0023] Especially, desirable binder from fact that coating material for inkjet recording which possesses ink receptivity , water resistance and antiblocking property which are superior is acquired, polymerizing radically polymerizable monomer under existing of the water soluble polymer, is polymer which is acquired, you polymerize , you use in aqueous medium as aqueous dispersion which includes binder without separating the polymer.

[0024] Above-mentioned aqueous dispersion can produce aqueous dispersion which contains the binder by polymerizing said radically polymerizable monomer component in for example aqueous medium, vis-a-vis radically polymerizable monomer component 100 parts by weight, under existing of hydroxyl group-containing water soluble polymer 5 to 500 parts by weight.

[0025] You can list those below as one example of radically polymerizable monomer component which is used for production of above-mentioned aqueous dispersion.

N - alkyl (meth)acrylamide ; ethylenically unsaturated monomer which possesses carbonyl group which is based on the aldehyde group or keto group ; methyl (meth)acrylate , ethyl (meth)acrylate , n - propyl (meth)acrylate , i - propyl (meth)acrylate , the n-butyl (meth)acrylate , i - butyl (meth)acrylate , s - butyl (meth)acrylate , t-butyl (meth)acrylate , n - amyl (meth)acrylate , i - amyl (meth)acrylate , the n-hexyl (meth)acrylate , 2 - ethylhexyl (meth)acrylate , n-octyl (meth)acrylate and cyclohexyl (meth)acrylate or other (cyclo) alkyl (meth)acrylate ;

[0026] 2 - methoxyethyl (meth)acrylate , 2 - ethoxyethyl (meth)acrylate , 2 - methoxypropyl (meth)acrylate , 3 -

キシプロピル (メタ) アクリレート、3-メトキシプロピル (メタ) アクリレート、2-メトキシブチル (メタ) アクリレート、3-メトキシブチル (メタ) アクリレート、4-メトキシブチル (メタ) アクリレート、p-メトキシシクロヘキシル (メタ) アクリレート等のアルコキシ (シクロ) アルキル (メタ) アクリレート類；ヒドロキシメチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、5-ヒドロキシアミル (メタ) アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ (メタ) アクリレート等の2価アルコールのヒドロキシ (シクロ) アルキルモノ (メタ) アクリレート類；

[0027] 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-アミノ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等の置換ヒドロキシ (シクロ) アルキルモノ (メタ) アクリレート類；グリセリンのモノ-またはジ- (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンのモノ-またはジ- (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールのモノ-、ジ-またはトリ- (メタ) アクリレート等の3価以上の多価アルコールの遊離水酸基含有 (メタ) アクリレート類；N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N、N-ジメチロール (メタ) アクリルアミド等のN-メチロール化不飽和カルボン酸アミド類；アリルグリシジルエーテル、グリシジル (メタ) アクリレート、メチルグリシジルメチルアクリレート、エポキシ化シクロヘキシル (メタ) アクリレート等の不飽和エポキシ化合物；

[0028] 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等のビニルエステル類；パーフルオロエチル (メタ) アクリレート、パーフルオロプロピル (メタ) アクリレート、ペンタデカフルオロオクチル (メタ) アクリレート等のフルオロアルキル (メタ) アクリレート類；2-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、2-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、2-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート等のアミノアルキル基含有 (メタ) アクリレート類；2-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、2-ジエチルアミノエチルアクリルアミド、2-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、3-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のアミノアルキル基含有アクリルアミド類；2-(ジメチルアミノエトキシ) エチル (メタ) アクリレート、2-(ジエチルアミノエトキシ) エチル (メタ) アクリレート、3-(ジメチルアミノエトキシ) プロピル (メタ) アクリレート等のアミノアルコキシアルキル基含有 (メタ) アクリレート類；

methoxypropyl (meth)acrylate, 2-methoxybutyl (meth)acrylate, 3-methoxybutyl (meth)acrylate, 4-methoxybutyl (meth)acrylate and p-methoxy cyclohexyl (meth)acrylate or other alkoxy (cyclo) alkyl (meth)acrylate; hydroxy (cyclo) alkyl mono (meth)acrylate of hydroxymethyl (meth)acrylate, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 3-hydroxypropyl (meth)acrylate, 2-hydroxybutyl (meth)acrylate, 3-hydroxybutyl (meth)acrylate, 4-hydroxybutyl (meth)acrylate, 5-hydroxy amyl (meth)acrylate, 6-hydroxy hexyl (meth)acrylate, 4-hydroxy cyclo hexyl (meth)acrylate and neopentyl glycol mono (meth)acrylate or other dihydric alcohol;

[0027] 3-chloro-2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 3-amino-2-hydroxypropyl (meth)acrylate or other substitution hydroxy (cyclo) alkyl mono (meth)acrylate; mono- or di-(meth)acrylate of glycerin, mono- or di-(meth)acrylate of trimethylolpropane, mono of pentaerythritol, free water acid group-containing (meth)acrylate of polyhydric alcohol of di- or tri- (meth)acrylate or other trivalent or greater; N-methylol (meth)acrylamide, N and N-di methylol (meth)acrylamide or other N-methylolation unsaturated carboxylic acid amides; allyl glycidyl ether, glycidyl (meth)acrylate, methyl glycidyl methyl acrylate and epoxidization cyclohexyl (meth)acrylate or other unsaturated epoxy compound;

[0028] Vinyl acetate, vinyl propionate and vinyl versate or other vinyl esters; perfluoro ethyl (meth)acrylate, perfluoropropyl (meth)acrylate and penta deca fluoro octyl (meth)acrylate or other fluoroalkyl (meth)acrylate; 2-di methylamino ethyl (meth)acrylate, 2-di ethylamino ethyl (meth)acrylate, 2-di methylamino propyl (meth)acrylate and 3-di methylamino propyl (meth)acrylate or other amino alkyl group-containing (meth)acrylate; 2-di methylamino ethyl acrylamide, 2-di ethylamino ethyl acrylamide, 2-di methylamino propyl acrylamide and 3-di methylamino propyl acrylamide or other amino alkyl group-containing acrylamides; 2-(dimethylamino ethoxy) ethyl (meth)acrylate, 2-(diethyl amino ethoxy) ethyl (meth)acrylate and 3-(dimethylamino ethoxy) propyl (meth)acrylate or other amino alkoxyalkyl group-containing (meth)acrylate;

【0029】エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコール（メタ）ジアクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、2, 2'-ビス[4-(メタ)アクリロキシプロピオキシフェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル]プロパン、グリセリンドリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等の多官能性（メタ）アクリレート類；

【0030】スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、2, 6-ジクロロスチレン、4-クロロ-3-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等の芳香族ビニル化合物；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、ヘキサヒドロフタル酸モノ-2-（メタ）アクリロイルオキシエチル等のカルボキシル基含有不飽和単量体あるいはその無水物類；

【0031】（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、N, N-エチレンビス（メタ）アクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド等の不飽和カルボン酸のアミドあるいはイミド類；（メタ）アクリロニトリル、クロトンニトリル、2-シアノエチル（メタ）アクリレート、2-シアノプロピル（メタ）アクリレート、3-シアノプロピル（メタ）アクリレート、ケイ皮酸ニトリル等のシアノ基含有不飽和単量体類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、脂肪酸ビニルエステル等のハロゲン化ビニル化合物；1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン等の共役ジエン類；

【0032】 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、チッソ（株）製のサイラプレーン FM0

[0029] Ethyleneglycol di(meth)acrylate, diethylene glycol di(meth)acrylate, triethylene glycol (meth) diacrylate, tetraethylene glycol di(meth)acrylate, propylene glycol di(meth)acrylate, dipropylene glycol di(meth)acrylate, tripropylene glycol di(meth)acrylate, tetra propylene glycol di(meth)acrylate, 1,4 - butanediol di(meth)acrylate, 1,6 - hexanediol di(meth)acrylate, neopentyl glycol di(meth)acrylate, 2, 2' - bis [4 - (meth)acryloxy propoxy phenyl] propane, 2, 2' - bis [4 - (meth)acryloxy diethoxy phenyl] propane, glycerine tri (meth)acrylate, trimethylolpropane tri (meth)acrylate and pentaerythritol tetra (meth)acrylate or other polyfunctionality (meth)acrylate;

[0030] Styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, 2-methylstyrene, 3-methylstyrene, 4-methylstyrene, 4-ethyl styrene, 4-t-butyl styrene, 3,4-di methylstyrene, 4-methoxy styrene, 4-ethoxy styrene, 2-chloro styrene, 3-chloro styrene, 4-chloro styrene, 2,4-di chlorostyrene, 2,6-di chlorostyrene and 4-chloro-3-methylstyrene, divinyl benzene, 1-vinyl naphthalene, 2-vinyl pyridine and 4-vinyl pyridine or other aromatic vinyl compound; (meth)acrylic acid, crotonic acid, cinnamic acid, maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid, itaconic acid, monomethyl maleate, monoethyl maleate, monomethyl itaconate, itaconic acid mono ethyl and hexahydrophthalic acid mono 2 - (meth)acryloyloxy ethyl or other carboxyl group-containing unsaturated monomer or anhydride;

[0031] (Meta) Amide or imides of acrylamide, N-methoxymethyl (meth)acrylamide, N-butoxy methyl (meth)acrylamide, N,N-di methoxymethyl (meth)acrylamide, N,N-methylene bis (meth)acrylamide, N,N-ethylene bis (meth)acrylamide, maleic acid amide and maleimide or other unsaturated carboxylic acid; (meth)acrylonitrile, crotonitrile, 2-cyanoethyl (meth)acrylate, 2-cyanopropyl (meth)acrylate, 3-cyanopropyl (meth)acrylate and cinnamic acid nitrile or other cyano group-containing unsaturated monomer; vinyl chloride, vinylidene chloride and aliphatic acid vinyl ester or other vinyl halide compound; 1,3-butadiene, isoprene, chloroprene and 2,3-di methyl-1,3-butadiene or other conjugated diene;

[0032] Other than Silaprene FM0711(tradename) or other polymerizability silicones of  $\gamma$ - (meth)acryloxy propyl

711 (商品名)等の重合性シリコン類のほか、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチル-3'-t-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等の紫外線吸収性官能基含有(メタ)アクリレート類; 1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル(メタ)アクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル(メタ)アクリレート等の光安定化基を有する(メタ)アクリレート類等が挙げられる。

[0033] これらのうち、N-アルキル(メタ)アクリルアミド、アルド基あるいはケト基にもとづくカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、スチレン、(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-(3-ジメチルアミノプロピル)(メタ)アクリルアミド等が好ましく、特に好ましくはN-アルキル(メタ)アクリルアミド、アルド基あるいはケト基にもとづくカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体である。

[0034] N-アルキル(メタ)アクリルアミドとしては、アルキル基の炭素数が1~10であるN-モノアルキル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジアルキルアクリルアミド、具体的には、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-n-プロピルアクリルアミド、N-i-プロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジ(n-プロピル)アクリルアミド、N、N-ジ(i-プロピル)アクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルメタクリルアミド、N、N-ジ(n-プロピル)メタクリルアミド、N、N-ジ(i-プロピル)メタクリルアミドが挙げられ、特に、インク固着性が期待できるN-メチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド等が好ましい。前記N-アルキル(メタ)アクリルアミドは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0035] 上記N-アルキル(メタ)アクリルアミドを使用する場合は、その好ましい使用量は、ラジカル重合可能な単量体成分100重量部に対して、0.1~80重量部であり、さらに好ましくは1~40重量部、特に好ましくは2~30重量部である。N-アルキル(メタ)アクリルアミドが、0.1重量部未満であるとインク受水性が劣る傾向にある。一方、80重量部を越えると耐水性が劣る傾向がある。

[0036] アルド基あるいはケト基にもとづくカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体のうち、アルド基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば

trimethoxysilane and Chisso Corp. (DB 69-064-2582) make, 2-(2'-hydroxy-5'-methacryloxy ethyl phenyl)-2H-benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-methacryloxy ethyl-3'-t-butyl phenyl)-2H-benzotriazole or other ultraviolet light-absorbing functional group-containing (meth)acrylate; you can list 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-bipyridyl (meth)acrylate and (meth)acrylate possess 2,2,6,6-tetramethyl-4-bipyridyl (meth)acrylate or other photostabilization basis etc which.

[0033] It is a ethylenically unsaturated monomer which possess es carbonyl group where among these, ethylenically unsaturated monomer ,the methyl (meth)acrylate , ethyl (meth)acrylate , n-butyl (meth)acrylate , styrene , (meth)acrylamide , 2-hydroxyethyl (meth)acrylate andthe N-(3-di methylamino propyl) (meth)acrylamide etc which possess carbonyl group which is based on N- alkyl (meth)acrylamide , the aldehyde group or keto group are desirable, are based on particularly preferably N- alkyl (meth)acrylamide , aldehyde group or the keto group.

[0034] As N- alkyl (meth)acrylamide, N- monoalkyl (meth)acrylamide and N,N-di alkyl acrylamide where carbon number of alkyl group is the 1 to 10, concretely, you can list N- methyl acrylamide , N- ethyl acrylamide , N- n- propyl acrylamide , the N- i- propyl acrylamide , N,N-di methyl acrylamide , N,N-di ethyl acrylamide , N,N-di (n- propyl) acrylamide , N,N-di (i- propyl) acrylamide , N,N-di methyl methacrylamide , the N,N-di ethyl methacrylamide , N,N-di (n- propyl) methacrylamide and N,N-di (i- propyl) methacrylamide, especially, N- methyl acrylamide and N,N-di methyl acrylamide etc which can expect ink solid adhesion property are desirable. Mixing alone or 2 kinds or more, you can use aforementioned N- alkyl (meth)acrylamide.

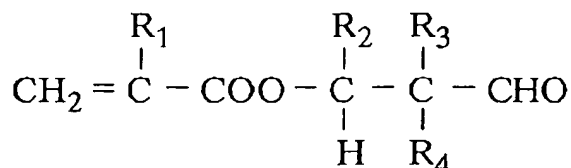
[0035] When above-mentioned N- alkyl (meth)acrylamide is used, that desirable amount used is the 0.1 to 80 parts by weight vis-a-vis radically polymerizable monomer component 100 parts by weight, furthermore is preferably 1 to 40 parts by weight and particularly preferably 2 to 30 parts by weight. When N- alkyl (meth)acrylamide, is under 0.1 parts by weight, there is a tendency where ink receptivity is inferior. On one hand, when it exceeds 80 parts by weight, there is a tendency where the water resistance is inferior.

[0036] for example (meth) acrolein , crotonaldehyde , formyl styrene and formyl- $\alpha$ -methylstyrene , diacetone acrylamide and the (meth)acrylamide<sup>2</sup> valine aldehyde , 3-

メタ) アクロレイン、クロトンアルデヒド、ホルミルスチレン、ホルミル- $\alpha$ -メチルスチレン、ジアセトンアクリルアミド、(メタ) アクリルアミドピバリンアルデヒド、3-(メタ) アクリルアミドメチル-アニスアルデヒドおよび、下記(式1)で表される $\beta$ -(メタ) アクリロキシ- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジアルキルプロパナール類等を挙げることができる。

[0037]

[化1]



[0038] 上記(式1)において、 $\text{R}_1$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}_2$ は水素原子または炭素数1~3のアルキル基、 $\text{R}_3$ は炭素数1~3のアルキル基、 $\text{R}_4$ は炭素数1~4のアルキル基を示す。(式1)で表される $\beta$ -(メタ) アクリロキシ- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジアルキルプロパナール類の具体例としては、 $\beta$ -(メタ) アクリロキシ- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルプロパナール(即ち、 $\beta$ -(メタ) アクリロキシピバリンアルデヒド)、 $\beta$ -(メタ) アクリロキシ- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジエチルプロパナール、 $\beta$ -(メタ) アクリロキシ- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジプロピルプロパナール、 $\beta$ -(メタ) アクリロキシ- $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -ブチルプロパナール、 $\beta$ -(メタ) アクリロキシ- $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ -トリメチルプロパナール等を挙げることができる。

[0039] また、ケト基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えばジアセトン(メタ) アクリルアミド、4~7個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン類(例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニル- $n$ -プロピルケトン、ビニル- $i$ -プロピルケトン、ビニル- $n$ -ブチルケトン、ビニル- $i$ -ブチルケトン、ビニル- $t$ -ブチルケトン等)、ビニルフェニルケトン、ビニルベンジルケトン、ジビニルケトン、ジアセトン(メタ) アクリレート、アセトニトリル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート-アセチルアセテート、3-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート-アセチルアセテート、2-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート-アセチルアセテート、3-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート-アセチルアセテート、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート-アセチルアセテート、ブタンジオール-1,4-(メタ) アクリレート-アセチルアセテート等が挙げられる。これらのうち、特にアクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ビニルメチルケトン等が好ましい。

(meth)acrylamide methyl - anise aldehyde and  $\beta$  - (meth)acryloxy -  $\alpha,\alpha$ -di alkyl propanal are displayed with below-mentioned ( Formula 1 ) etc which can be listed among the ethylenically unsaturated monomer which possess carbonyl group which is based on aldehyde group or the keto group, as ethylenically unsaturated monomer which possesses aldehyde group.

[0037]

[Chemical Formula 1]

[0038] In above-mentioned ( Formula 1 ), as for  $\text{R}_1$  as for hydrogen atom or methyl group and the  $\text{R}_2$  as for hydrogen atom or carbon number 1 to 3 alkyl group and  $\text{R}_3$  as for carbon number 1 to 3 alkyl group and the  $\text{R}_4$  carbon number 1 to 4 alkyl group is shown.  $\beta$  - (meth)acryloxy -  $\alpha,\alpha$ -di methyl propanal (Namely,  $\beta$  - (meth)acryloxy- $\alpha,\alpha$ -dimethyl propanal (Namely,  $\beta$  - (meth)acryloxy- $\alpha,\alpha$ -dimethyl propanal),  $\beta$  - (meth)acryloxy -  $\alpha,\alpha$ -di ethyl propanal,  $\beta$  - (meth)acryloxy -  $\alpha,\alpha$ -di propyl propanal, the  $\beta$  - (meth)acryloxy -  $\alpha$ -methyl -  $\alpha$ -butyl propanal and  $\beta$  - (meth)acryloxy -  $\alpha,\alpha,\beta$ -trimethyl propanal etc can be listed as the embodiment of  $\beta$  - (meth)acryloxy -  $\alpha,\alpha$ -di alkyl propanal which are displayed with ( Formula 1 ).

[0039] In addition, vinyl alkyl ketones which possesses carbon atom of for example diacetone (meth)acrylamide and the 4 to 7 as ethylenically unsaturated monomer which possesses keto group, ( for example vinyl methyl ketone, vinyl ethyl ketone and vinyl -  $n$  - propyl ketone, vinyl -  $i$  - propyl ketone, vinyl -  $n$ -butyl ketone, vinyl- $i$ -butyl ketone, such as vinyl -  $t$ -butyl ketone), vinyl phenyl ketone, the vinyl benzyl ketone, divinyl ketone, diacetone (meth)acrylate, acetonitrile (meth)acrylate and 2 - hydroxypropyl (meth)acrylate - acetyl acetate, the 3 - hydroxypropyl (meth)acrylate - acetyl acetate, 2 - hydroxybutyl (meth)acrylate - acetyl acetate, 3 - hydroxybutyl (meth)acrylate - acetyl acetate, you can list the 4 - hydroxybutyl (meth)acrylate - acetyl acetate and butanediol - 1,4 - (meth)acrylate - acetyl acetate etc. Among these, especially acrolein, diacetone acrylamide and vinyl methyl ketone etc are desirable.

【0040】前記カルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0041】かかるカルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体を使用する場合は、その好ましい使用量は、ラジカル重合可能な単量体成分100重量部に対して、0.1～20重量部であり、さらに好ましくは0.5～10重量部、特に好ましくは1.0～8重量部である。カルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体が、0.1重量部未満であると、耐水性改良の十分な併用効果が得られない。一方20重量部を越えると耐水性が劣る傾向にある。

【0042】ラジカル重合可能な単量体成分が、カルボニル基を有するエチレン性不飽和単量体を含む場合には、水系分散体は、1分子中に少なくとも2個のヒドラジノ基を有する多官能性ヒドラジン誘導体を、前記水系分散体中のカルボニル基の当量(A)に対する前記多官能性ヒドラジン誘導体中のヒドラジノ基の当量(B)の比(B)/(A)が、好ましくは0.1～5、さらに好ましくは0.5～1.5、特に好ましくは0.7～1.2の範囲になるように含むことがさらに望ましい。前記比(B)/(A)が、0.1未満であると、前記多官能性ヒドラジン誘導体の添加による耐水性の改良効果が十分ではなく、一方、前記比(B)/(A)が、5を越えると耐水性および透明性が劣る傾向にある。

【0043】1分子中に少なくとも2個のヒドラジノ基を有する多官能性ヒドラジン誘導としては、例えばシュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等の合計炭素数2～10、特に合計炭素数4～6のジカルボン酸ジヒドラジド類；クエン酸トリヒドラジド、ニトリロ酸トリヒドラジド、シクロヘキサントリカルボン酸トリヒドラジド、エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジド等の3官能以上のヒドラジド類；エチレン-1,2-ジヒドラジン、プロピレン-1,2-ジヒドラジン、プロピレン-1,3-ジヒドラジン、ブチレン-1,2-ジヒドラジン、ブチレン-1,3-ジヒドラジン、ブチレン-1,4-ジヒドラジン、ブチレン-2,3-ジヒドラジン等の合計炭素数2～4の脂肪族ジヒドラジン類；等の水溶性ジヒドラジンを挙げることができる。

[0040] Mixing alone or 2 kinds or more, you can use ethylenically unsaturated monomer which possesses the aforementioned carbonyl group.

[0041] When ethylenically unsaturated monomer which possesses this carbonyl group is used, that desirable amount used is 0.1 to 20 parts by weight vis-a-vis radically polymerizable monomer component 100 parts by weight, furthermore is preferably 0.5 to 10 parts by weight and the particularly preferably 1.0 to 8 parts by weight. When ethylenically unsaturated monomer which possesses carbonyl group, is under 0.1 parts by weight, the sufficient combined use effect of water resistance improvement is not acquired. On one hand when it exceeds 20 parts by weight, there is a tendency where the water resistance is inferior.

[0042] When radically polymerizable monomer component, ethylenically unsaturated monomer which possesses carbonyl group is included, as for aqueous dispersion, in order polyfunctionality hydrazine derivative which possesses hydrazino group of at least two in 1 molecule, ratio (B)/(A) of equivalent (B) of hydrazino group in the aforementioned polyfunctionality hydrazine derivative for equivalent (A) of carbonyl group in the aforementioned aqueous dispersion, preferably 0.1 to 5, furthermore to become range of the preferably 0.5 to 1.5 and particularly preferably 0.7 to 1.2, furthermore it is desirable to include. When aforementioned ratio (B)/(A), is under 0.1, when the improvement effect of water resistance due to addition of aforementioned polyfunctionality hydrazine derivative is not fully, on one hand, aforementioned ratio (B)/(A), exceeds the 5, there is a tendency where water resistance and transparency are inferior.

[0043] As polyfunctionality hydrazine induction which possesses hydrazino group of at least two in the molecule, dicarboxylic acid dihydrazide of for example oxalic acid dihydrazide, malonic acid dihydrazide, succinic acid dihydrazide, glutaric acid dihydrazide, the adipic acid dihydrazide, sebacic acid dihydrazide, phthalic acid dihydrazide, isophthalic acid dihydrazide, terephthalic acid dihydrazide, maleic acid dihydrazide, the fumaric acid dihydrazide, itaconic acid dihydrazide or other total number of carbons 2 to 10 and especially total number of carbons 4 to 6; hydrazide of citric acid tri hydrazide, nitrilo acid tri hydrazide, cyclohexane tricarboxylic acid tri hydrazide and ethylenediamine tetraacetic acid tetra hydrazide or other trifunctional or greater; aliphatic di hydrazine of ethylene - 1,2-di hydrazine, propylene - 1,2-di hydrazine, propylene - 1,3-di hydrazine, butylene - 1,2-di hydrazine, butylene - 1,3-di hydrazine, butylene - 1,4-di hydrazine and butylene - 2,3-di hydrazine or other total number of carbons 2 to 4; or other water solubility di hydrazine can be listed.

【0044】さらに、これらの多官能性ヒドラジン誘導体の少なくとも一部のヒドラジノ基を、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、ジアセトンアルコール等のカルボニル化合物と反応させることによりブロックした化合物（以下、「ブロック化多官能性ヒドラジン誘導体」という。）、例えば、アジピン酸ジヒドラジドモノアセトンヒドラゾン、アジピン酸ジヒドラジドアセトンヒドラゾン等も使用することができる。このようなブロック化多官能性ヒドラジン誘導体を使用することにより、水系分散体の架橋反応の進行をコントロールすることができる。これらの多官能性ヒドラジン誘導体のうち、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジドアセトンヒドラゾン等が好ましい。前記多官能性ヒドラジン誘導体は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0045】ヒドロキシル基含有水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール、完全けん化ポリビニルアルコール、部分けん化ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シリコン変性ポリビニルアルコール、末端チオール変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール等の各種ポリビニルアルコール類、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース類、各種でんぷん類、ポリエチレングリコール等の他、ヒドロキシル基含有アクリル系水溶性ポリマー等が挙げられ、特に、部分けん化ポリビニルアルコール、末端チオール変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシル基含有アクリル系水溶性ポリマー等が好ましい。

【0046】かかるヒドロキシル基含有水溶性高分子は、インク受理性、吸収性の他、架橋性官能基であるヒドロキシル基導入のための成分であり、その使用量は、ラジカル重合可能な単量体成分100重量部に対して、ヒドロキシル基含有水溶性高分子5～500重量部、好ましくは30～300重量部、さらに好ましくは50～200重量部である。この使用量が5重量部未満であるとインク受理性が劣り、500重量部を越えると鮮明性、耐水性および耐カール性に劣る。

【0047】水系分散体は、水系媒体中、前述したラジカル重合可能な単量体成分100重量部に対して、上記のヒドロキシル基含有水溶性高分子5～500重量部の存在下、該ラジカル重合可能な単量体成分を重合させて得られる。

【0048】本発明の水系分散体の重合体のガラス転移

[0044] Furthermore, compound which block is done (Below , " blocked polyfunctionality hydrazine derivative " with you say. ), you can use also the for example adipic acid dihydrazide mono acetone hydrazone and adipic acid dihydrazide acetone hydrazone etc at least hydrazino group of portion of these polyfunctionality hydrazine derivative, by reacting with acetaldehyde , propionaldehyde , butyl aldehyde , acetone , the methylethylketone , diethyl ketone , methylpropyl ketone , methyl butyl ketone and diacetone alcohol or other carbonyl compound. Advance of crosslinking reaction of aqueous dispersion can be controlled by using this kind of blocked polyfunctionality hydrazine derivative. Among these polyfunctionality hydrazine derivative, adipic acid dihydrazide , sebacic acid dihydrazide , isophthalic acid dihydrazide and adipic acid dihydrazide acetone hydrazone etc are desirable. Mixing one or two kinds or more, you can use aforementioned polyfunctionality hydrazine derivative.

[0045] As hydroxyl group-containing water soluble polymer, poly vinyl alcohol and complete saponified polyvinyl alcohol , partially saponified polyvinyl alcohol , cation modified polyvinyl alcohol , the anion modified polyvinyl alcohol , silicon-modified poly vinyl alcohol , end thiol modified polyvinyl alcohol and acetoacetyl modified polyvinyl alcohol or other various poly vinyl alcohol , the methylcellulose , hydroxyethyl cellulose , carboxymethyl cellulose or other cellulose and various starch , you can list polyethylene glycol or other other things and hydroxyl group-containing acrylic water soluble polymer etc , especially , partially saponified polyvinyl alcohol , end thiol modified polyvinyl alcohol and hydroxyl group-containing acrylic water soluble polymer etc are desirable.

[0046] This hydroxyl group-containing water soluble polymer, other than ink receptivity and absorbancy, is component for the hydroxyl group introduction which is a cross-linking functional group, usage, hydroxyl group-containing water soluble polymer 5 to 500 parts by weight and the preferably 30 to 300 parts by weight , furthermore is preferably 50 to 200 parts by weight vis-a-vis radically polymerizable monomer component 100 parts by weight. When this usage is under 5 parts by weight, ink receptivity being inferior, when it exceeds 500 parts by weight, it is inferior to clarity , water resistance and the curl resistance.

[0047] Aqueous dispersion is acquired under existing of above-mentioned hydroxyl group-containing water soluble polymer 5 to 500 parts by weight, polymerizing said radically polymerizable monomer component in aqueous medium, vis-a-vis radically polymerizable monomer component 100 parts by weight which is mentioned earlier.

[0048] As for glass transition temperature of



温度は、好ましくは $-20^{\circ}\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ 以上、特に好ましくは $10^{\circ}\text{C}$ 以上であることが耐ブッキング性の点から望ましい。

【0049】前述のラジカル重合可能な単量体の重合は、生成される重合体が粒子として水系媒体中に分散される限り特に限定されるものではないが、特に乳化重合が好ましい。前記乳化重合は、上記ヒドロキシル基含有水溶性高分子、ラジカル重合可能な単量体成分のほかに、必要に応じて各種乳化剤、連鎖移動剤、電解質、pH調整剤等を併用して、ラジカル重合可能な単量体成分100重量部に対して、通常、水を100～1000重量部と、ラジカル重合開始剤等を使用し、重合温度 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $40\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、重合時間0.1～10時間の条件で乳化重合される。また、得られる重合体の重合転化率は、95%以上であることが好ましい。

【0050】ラジカル重合開始剤としては、例えば、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド等の有機ハイドロパーオキシド類からなる酸化剤と含糖ピロリン酸鉄処方、スルホキシレート処方、含糖ピロリン酸鉄処方／スルホキシレート処方の混合処方等の還元剤との組み合わせによるレドックス系の開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2-カルバモイルアザイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダリン-2-イル)プロパン]2塩酸塩等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化剤；等を挙げることができ、好ましくは水溶性でカチオン性の2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]2塩酸塩等の開始剤である。これらラジカル重合開始剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。ラジカル重合開始剤の使用量は、使用される単量体成分100重量部に対し、通常、0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部程度である。

【0051】乳化重合に際しては、ヒドロキシル基含有水溶性高分子自体が乳化剤の機能を果たすが、場合にょり乳化剤を1種以上併用してもよい。

us dispersion of this invention, preferably  $-20^{\circ}\text{C}$  or higher, furthermore it is desirable from point of antiblocking property to be a preferably  $0^{\circ}\text{C}$  or higher and a particularly preferably  $10^{\circ}\text{C}$  or higher.

[0049] If polymerization of aforementioned radically polymerizable monomer polymer which is formed is dispersed in aqueous medium as particle, it is not something which especially is limited. Especially emulsion polymerization is desirable. As for aforementioned emulsion polymerization, above-mentioned hydroxyl group-containing water soluble polymer, to other than radically polymerizable monomer component, according to need various emulsifier, jointly using chain transfer agent, the electrolyte and pH adjustment agent etc, usually vis-a-vis radically polymerizable monomer component 100 parts by weight, the water, you use 100 to 1000 parts by weight and radical polymerization initiator, etc emulsion polymerization are done with the condition of polymerization temperature 5 to  $100^{\circ}\text{C}$ , preferably 40 to  $90^{\circ}\text{C}$  and polymerization time 0.1 to 10 hours. In addition, as for polymerization conversion ratio of polymer which is acquired, it is desirable to be a 95% or higher.

[0050] As radical polymerization initiator, due to combination with mixed formulation or other reductant of oxidant and the sugar-containing iron pyrophosphate formulation, sulfoxylate formulation and sugar-containing iron pyrophosphate formulation / sulfoxylate formulation which consist of for example cumene hydroperoxide, the diisopropyl benzene hydroperoxide and para menthane hydroperoxide or other organic hydroperoxide initiator of redox system; potassium persulfate and ammonium persulfate or other persulfate; azobisisobutyronitrile and dimethyl-2,2'-azobis isobutanoate, 2-carbamoyl aza isobutyronitrile, the 2,2'-azobis(2-amidino propane) dihydrochloride and 2,2'-azobis[2-(2-imidazoline-2-yl)propane] dihydrochloride or other azo compound; benzoyl peroxide, lauroyl peroxide and t-butyl peroxy-2-ethyl hexanoate or other organic peroxide; such as it can list, 2,2'-azobis(2-amidino propane) dihydrochloride of cation, it is a 2,2'-azobis[2-(2-imidazoline-2-yl)propane] dihydrochloride or other initiator with preferably water solubility. Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these radical polymerization initiator. amount used of radical polymerization initiator, usually, is 0.05 to 5 parts by weight and preferably 0.1 to 2 parts by weight extent vis-a-vis monomer component 100 parts by weight which is used.

[0051] In case of emulsion polymerization, hydroxyl group-containing water soluble polymer itself carries out function of emulsifier, but one kind or more it is possible to jointly use emulsifier with in case.

【0052】このような乳化剤としては、たとえば陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤や、ヒドロキシル基含有水溶性高分子以外の水溶性重合体等を用いることができる。

【0053】前記陰イオン性界面活性剤としては、例えば高級アルコール硫酸エステルアルカリ金属塩、アルキルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸アルカリ金属塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸アルカリ金属塩、ポリオキシエチレンアルキル（またはアルキルフェニル）エーテルの硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル（またはアルキルフェニル）エーテルのリン酸エステル塩等の他、ラテムルS-180A（花王（株）製）、エレミノールJS-2（三洋化成（株）製）、アクアロンHS-10（第一工業製薬（株）製）、アデカリアソープSE-10N（旭電化工業（株）製）等の反応性陰イオン性界面活性剤を挙げることができる。

【0054】前記非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のほか、アクアロンRS-20（第一工業製薬（株）製）、アデカリアソープNE-20（旭電化工業（株）製）等の反応性非イオン性界面活性剤を挙げることができる。

【0055】陽イオン性界面活性剤としては、アルキルピリジニルクロライド、アルキルアミンアセテート、アルキルアンモニウムクロライド等の他、特開昭60-235631号公報に記載されているようなジアリルアンモニウムハロゲン化物等の反応性陽イオン性界面活性剤等が使用できる。

【0056】前記両性界面活性剤としては、ラウリルベタインが適当であり、前記水溶性重合体としてはアルカリ可溶性重合体のようなヒドロキシル基を含有しないイオン性水溶性重合体等が使用できる。このうち、特に、非イオン性乳化剤、陽イオン乳化剤を使用することが好ましい。これらの乳化剤の使用量は、モノマー100重量部あたり、通常、5重量部以下、水溶性重合体の場合、50重量部以下である。

【0057】前記連鎖移動剤（分子量調整剤）としては、通常の重合で使用可能なものを全て使用することができるが、具体的には、クロロホルム、ブロモホルム等のハロゲン化炭化水素類；n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-オクチルチオグリコール等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイド等のキサントゲン類；ジペンテン、ターピノレン等のテルペン類；9,10-ジヒド

[0052] As this kind of emulsifier, for example anionic surfactant, nonionic surfactant, cationic surfactant, amphoteric surfactant and the water soluble polymer etc other than hydroxyl group-containing water soluble polymer can be used.

[0053] As aforementioned anionic surfactant, alkali metal salt of for example higher alcohol sulfate ester, alkali metal salt of the alkylbenzene sulfonic acid, alkali metal salt of succinic acid dialkyl ester sulfonic acid, alkali metal salt of alkyl diphenylether disulfonic acid, sulfuric acid ester salt of the polyoxyethylene alkyl (Or alkyl phenyl) ether, phosphoric acid ester salt or other other than polyoxyethylene alkyl (Or alkyl phenyl) ether, Latemul S - 180A (Kao Corporation (DB 69-053-5703) make), the Eleminol JS - 2 (Sanyo Chemical Industries Ltd. (DB 69-053-8137) make), Aqualon HS - 10 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. (DB 69-055-7798) make), Adeka Reasoap SE - 10N (Asahi Denka Kogyo K.K. (DB 69-057-1187) make) or other reactivity anionic surfactant can be listed.

[0054] As aforementioned nonionic surfactant, for example polyoxyethylene alkyl ether and polyoxyethylene alkyl phenyl ether or other other things, the Aqualon RS - 20 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. (DB 69-055-7798) make), Adeka Reasoap NE - 20 (Asahi Denka Kogyo K.K. (DB 69-057-1187) make) or other reactivity nonionic surfactant can be listed.

[0055] As cationic surfactant, you can use alkyl pyridinyl chloride, alkyl amine acetate, alkyl ammonium chloride or other other things and, kind of diallyl ammonium halide or other reactivity cationic surfactant etc which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 60 - 2356 31 disclosure.

[0056] As aforementioned amphoteric surfactant, you can use ionic water soluble polymer etc which does not contain hydroxyl group where lauryl betaine is suitable, like alkali-soluble polymer as the aforementioned water soluble polymer. Among these, especially, it is desirable to use nonionic emulsifier and the cation emulsifier. usage of these emulsifier, monomer per 100 parts by weight and usually, in case of the 5 parts by weight or less and water soluble polymer, is 50 parts by weight or less.

[0057] As aforementioned chain transfer agent (molecular weight regulator), useable ones all can be used with the conventional polymerization, but concretely, chloroform and bromoform or other halogenated hydrocarbons; the n-dodecyl mercaptan, t-dodecyl mercaptan, n-octyl mercaptan and n-octyl thioglycol or other mercaptans; dimethyl xanthogen disulphide and diisopropyl xanthogen disulphide or other xanthogen; the dipentene and terpinolene or other terpene; 9,10-di hydro anthracene, 1,4-di hydro naphthalene, indene

ロアントラセン、1, 4-ジヒドロナフタレン、インデン、1, 4-シクロヘキサジエン等の不飽和環状炭化水素化合物；キサンテン、2, 5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環状化合物； $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、1, 1-ジフェニルエチレン等を使用することができる。連鎖移動剤の使用量は、単量体混合物100重量部当たり、通常、0～5重量部程度であるが、連鎖移動剤の添加効果を得るためには、少なくとも0.1重量部以上の添加が望ましい。|

【0058】重合方式としてはバッチ方式、単量体を分割または連続して添加する方式、単量体のプレエマルジョンを分割または連続して添加する方式、またはこれらの方式を段階的に組み合わせた方式等を採用することができるが、特に、水溶性の低い単量体を使用する場合は、高圧ホモジナイザーや超音波分散機を用いて予めヒドロキシル基含有水溶性高分子、エチレン性不飽和単量体、水を強制乳化させてプレエマルジョンを調整してから、バッチ重合方式、分割または連続して添加する方式等により重合することが好ましい。なお、上記のような乳化重合の際には必要に応じて、作業性、防災安全性、環境安全性および製造安全性を損なわない範囲内で、少量の溶剤を用いることができる。|

【0059】この溶剤としては、具体的に、メチルエチルケトン、アセトン、トリクロロトリフルオロエタン、メチルイソブチルケトン、ジメチルスルホキシド、トルエン、ジブチルフタレート、メチルピロリドン、酢酸エチル、アルコール類、セロソルブ類、カルビトール類等が用いられる。溶剤は、単量体混合物100重量部当たり、通常0～10重量部程度用いることができるが、溶剤の添加効果を得るためには、少なくとも0.1部以上の添加が望ましい。

【0060】本発明のインクジェット記録用コーティング材中に含まれる(イ)多孔質有機粒子と(ロ)バインダーの重量比((イ)/(ロ))は、固形分換算で、10/90～90/10の範囲が好ましく、さらに好ましくは60/40～90/10が好ましく、特に好ましくは80/20～90/10である。(イ)無機粒子と(ロ)バインダーの割合が上記範囲であれば、十分な量のインク定着サイトが得られ、製膜性も良好であり、印刷画質が低下したり、成膜性が不十分となって基材からの剥がれ、コーティング塗膜の割れが生じる問題が避けられる。

【0061】本発明のインクジェット記録用コーティング材には、上記(イ)成分および(ロ)成分の他に、目的に応じて下記する添加剤を添加することができる。

and the 1,4 - cyclohexadiene or other unsaturated cyclic hydrocarbon compound ; xanthene and 2,5-di hydro furan or other unsaturated heterocyclic compound ;  $\alpha$ -methylstyrene dimer and 1,1-di phenyl ethylene etc can be used. amount used of chain transfer agent, monomer blend per 100 parts by weight and usually, is 0 to 5 parts by weight extent, but in order to obtain addition effect of chain transfer agent, addition of 0.1 parts by weight or more is desirable at least.

[0058] As polymerization method batch system, Dividing or continuing monomer, or it adds system, Dividing or continuing preemulsion of monomer, or it adds system, Or system etc which combines these system to stepwise can be adopted, but case water soluble low monomer is used especially, hydroxyl group-containing water soluble polymer, the ethylenically unsaturated monomer and water forced emulsification doing beforehand making use of the high pressure homogenizer, and ultrasonic disperser after adjusting preemulsion, batch polymerization system and dividing or continuing, or, it is desirable to polymerize system etc which it adds with. Furthermore, as description above case of emulsion polymerization inside range which does not impair according to need, workability, the disaster prevention safety, environmental safety or manufacturing safety, solvent of trace can be used.

[0059] As this solvent, concretely, it can use methylethyl ketone, acetone, trichlorotrifluoroethane, the methyl isobutyl ketone, dimethyl sulfoxide, toluene, dibutyl phthalate, methyl pyrrolidone, ethyl acetate, the alcohols, cellosolves and carbitol etc. monomer blend per 100 parts by weight and 0 to 10 parts by weight extent you can use solvent, usually, but in order to obtain addition effect of solvent, addition above 0.1 part is desirable at least.

[0060] As for weight ratio ((jp1)/(jp2)) of (jp1) porous organic particle and (jp2) binder which are included in coating material for inkjet recording of this invention, with solid fraction conversion, range of the 10/90 to 90/10 is desirable, furthermore preferably 60/40 to 90/10 is desirable, it is a particularly preferably 80/20 to 90/10. If ratio of (jp1) inorganic particle and (jp2) binder is above-mentioned range, the ink fixation site of sufficient amount to be acquired, also film manufacturability to be satisfactory, printing image quality decreasing, film forming behavior becoming insufficient, peeling from substrate, you can avoid problem which the crack of coating occurs.

[0061] To other than above-mentioned (jp1) component and (jp2) component, additive which description below is done can be added in coating material for the inkjet recording of this invention according to object.

【0062】得られる塗膜のインク受理性（吸収性）を向上させるために、あるいは記録用シートを着色させるために、無機顔料あるいは有機顔料を1種以上使用することができる。これら無機顔料あるいは有機顔料は特に限定されたものではなく、例えば無機顔料としては、クレー、硫酸バリウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、サチンホワイト、タルク、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛等が、また有機顔料としてはポリスチレンラテックス、尿素ホルマリン樹脂等が使用できる。

【0063】また、得られる塗膜の耐候・耐光性の向上を目的として、光安定化剤、紫外線吸収剤を添加できる。このような光安定化剤、紫外線吸収剤は特に限られたものではなく、有機ニッケル化合物、ヒンダードアミン系等の光安定化剤、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム等の無機系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール等の有機系紫外線吸収剤等、従来より塗料、合成ゴム、合成樹脂、合成繊維用として使用し得る光安定化剤ならいずれでもよい。これらのうち好ましくは、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート等のヒンダードアミン系の光安定化剤、酸化セリウム、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤である。これら光安定化剤あるいは紫外線吸収剤の添加量は、水系重合体（固形分）100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは5重量部以下であるが、この吸収剤の添加効果を得るためには、少なくとも0.1重量部以上の添加が必要である。

【0064】また、得られる塗膜の造膜性、濡れ性を向上させるために、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ヘキシルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、トリブトキシメチルフォスフェート等の有機溶剤を1種以上使用することができる。これら有機溶剤の使用量は、全コーティング材中に20重量%以下、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下であるが、有機溶剤の添加効果を得るためには、少なくとも0.1重量%以上の添加が望ましい。

【0065】さらに得られる塗膜の耐水性を向上させるために従来から用いられている架橋剤を添加することができる。ここで、架橋剤としては、ヒドロキシル基含有水溶性高分子中のヒドロキシル基またはラジカル重合可能な単量体成分を重合して得られる重合体に導入された

[0062] Ink receptivity (absorbancy) of coating which is acquired in order to improve, or in order to color recording sheet, inorganic pigment or organic pigment can be used the one kind or more. These inorganic pigment or organic pigment are not something which especially is limited, as for example inorganic pigment, clay, barium sulfate, titanium dioxide, calcium carbonate, the satin white, talc, aluminum hydroxide and zinc oxide etc, you can use polystyrene latex and urea formaldehyde resin etc in addition as organic pigment.

[0063] In addition, photostabilization agent and ultraviolet absorber can be added with the improvement of weatherability \* light resistance of coating which is acquired as object. This kind of photostabilization agent, ultraviolet absorber is not something which especially is limited, it is good even with photostabilization agent habit gap which it can use, from until recently as paint, synthetic rubber, synthetic resin and one for synthetic fiber such as organo nickel compound, hindered amine type or other photostabilization agent, titanium dioxide, zinc oxide, cerium oxide or other inorganic type ultraviolet absorber, benzophenone and benzotriazole or other organic type ultraviolet absorber. preferably among these, photostabilization agent of bis (1,2,2,6,6 - pentamethyl - 4 - bipyridyl ) sebacate or other hindered amine type, it is a cerium oxide and a hindered amine type ultraviolet absorber. These photostabilization agent or addition quantity of ultraviolet absorber, are 10 parts by weight or less and preferably 5 parts by weight or less vis-a-vis water-based polymer (solid component) 100 parts by weight, but in order to obtain addition effect of this absorbent, addition of 0.1 parts by weight or more is necessary at least.

[0064] In addition, film forming property of coating which is acquired, the wettability in order to improve, methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, butyl alcohol, the amyl alcohol, hexyl alcohol or other alcohols, methyl cellosolve, ethyl cellosolve, propyl cellosolve, butyl cellosolve, the hexyl cellosolve, methyl carbitol, ethyl carbitol, methyl cellosolve acetate, ethyl cellosolve acetate and tributoxymethyl phosphate or other organic solvent can be used one kind or more. amount used of these organic solvent, 20 wt% or less and preferably 10 wt% or less, furthermore is the preferably 5 wt% or less in all coating materials, but in order to obtain addition effect of the organic solvent, addition of 0.1 wt% or more is desirable at least.

[0065] Furthermore water resistance of coating which is acquired crosslinking agent which is used from until recently in order to improve can be added. Here, polymerizing hydroxyl group or radically polymerizable monomer component in hydroxyl group-containing water soluble polymer as crosslinking agent,

各種官能基と反応するものであればよく、例えば、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の他、一般にポリビニルアルコールの架橋剤として用いられるグリオキサール、ジメチロール尿素、ホルマリン等のアルデヒド類を挙げることができる。これらの架橋剤は、通常、0～280℃の硬化温度で使用する事ができるが、フェノール樹脂等は、100℃以上の硬化温度で使用する事が望ましい。上記メラミン樹脂としては、メチル化メラミン樹脂、ブチル化メラミン樹脂、メチロール化メラミン樹脂、混合エーテル化メラミン樹脂等が挙げられる。上記フェノール樹脂としては、ジメチロール樹脂、ポリメチロールフェノール樹脂、フェノールホルムアミド樹脂、メチロールフェノールホルムアミド樹脂、ジメチロールフェノールホルムアミド樹脂等が挙げられる。上記エポキシ樹脂としては、エチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ヘキサジオール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ポリグリシジルエーテル、ジグリセリン・ポリグリシジルエーテル、ソルビトール・ポリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルまたはビスフェノールA・ジグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、あるいはp-オキシ安息香酸のグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステルまたはヘキサヒドロフタル酸・ジグリシジルエーテル、さらにはヒダントイン環含有エポキシ樹脂、さらには側鎖にエポキシ基を有するビニル系重合体等が挙げられる。

【0066】また、得られる塗膜のアニオン性染料の固着性を向上させるため、カチオン性界面活性剤、カチオン性ポリマー等を添加することもできる。

【0067】さらに前記添加剤以外の添加剤としては、水溶性高分子として一般的に用いられる水溶性ポリエステル樹脂、水溶性エポキシ樹脂、水溶性アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリオキシエチレン、澱粉、ゼラチン等のほか、さらに消泡剤、増粘剤、熱に対する安定剤、濡れ剤、レベリング剤、滑剤、着色剤、艶消し剤、顔料、防カビ剤等を用いることができる。

【0068】本発明のインクジェット記録用コーティング材は、インク受理性（吸収性）、耐水性、透明性、耐ブロッキング性および耐カール性等に優れた塗膜を形成することから、プラスチック、プラスチックフィルム、ガラス、紙、木材、金属、コンクリート、セラミックス、スレート、大理石、陶磁器、セッコウ、皮革等の各種コーティング剤に利用できる他、さらに帯電防止用添加剤、インキバインダー、電池セパレーター、接着剤、セメント混和剤、シーラント用、紙含浸用、繊維加工等にも使用することができ、特にインクジェット記録用コーティング材として、インクジェット記録用シート用に好

the Rio fringe -jp11 if it should have been something which reacts with various functional group which are introduced into polymer which is acquired, for example melamine resin, phenolic resin and epoxy resin or other other things, generally is used as crosslinking agent of poly vinyl alcohol, you can list dimethylol urea and formalin or other aldehydes. usually, you can use these crosslinking agent, with cure temperature of the 0 to 280 °C, but as for phenolic resin etc, it is desirable to use with cure temperature of 100 °C or higher. As above-mentioned melamine resin, you can list methylated melamine resin, butylated melamine resin, the methylolated melamine resin and mixed etherified melamine resin etc. As above-mentioned phenolic resin, you can list dimethylol resin, poly methylol phenolic resin, the phenol formamide resin, methylol phenol formamide resin and dimethylol phenol formamide resin etc. As above-mentioned epoxy resin, ethyleneglycol \* diglycidyl ether, hexanediol \* diglycidyl ether, neopentyl glycol \* diglycidyl ether, the glycerine \* diglycidyl ether, glycerine \* polyglycidyl ether, diglycerin \* polyglycidyl ether, sorbitol \* polyglycidyl ether, hydrogenated bisphenol A \* diglycidyl ether or bisphenol A \* diglycidyl ether or other polyhydric alcohol the polyglycidyl ether, or glycidyl ether of p-hydroxybenzoic acid, diglycidyl phthalate ester or hexahydrophthalic acid \* diglycidyl ether, furthermore you can list hydantoin ring content epoxy resin and furthermore vinyl polymer etc which possesses epoxy group in side chain.

[0066] In addition, in order to improve, also to add cationic surfactant and the cationic polymer etc it is possible solid adhesion property of anionic dye of coating which is acquired.

[0067] Furthermore as additive other than aforementioned additive, the water soluble polyester resin, water-soluble epoxy resin, water soluble acrylic resin, poly vinyl alcohol, carboxymethyl cellulose, polyoxyethylene, the starch and gelatin or other other things which are used generally as the water soluble polymer, furthermore stabilizer, wetting agent, leveling agent, lubricant, the colorant, matting agent, pigment and fungicide etc for foam inhibitor, thickener and heat can be used.

[0068] As for coating material for inkjet recording of this invention, ink receptivity (absorbancy), water resistance, transparency, Form coating which is superior in antiblocking property and curl resistance etc empty, plastic, plastic film, glass, Besides it can utilize in paper, wood, metal, concrete, the ceramic, slate, marble, ceramic, gypsum and leather or other various coating agent, furthermore additive for antistatic, ink binder, the battery separator, adhesive, cement mulling agent, for sealant, for paper impregnation and it can use even in fiber processing, etc as coating material for especially inkjet recording, be used by ideal for one for ink

適に使用され得る。|

【0069】本発明のインクジェット記録用コーティング材を塗布する際には、従来公知の方法、例えば刷毛塗り、ブレードコーター、ロールコーター、スピンコーターや、電着等の方法を採用することができるほか、本発明のインクジェット記録用コーティング材をポリエステルフィルム等のプラスチックフィルムに塗工する際には、成形済みのフィルムにコーティングするポストコートその他、1軸延伸あるいは2軸延伸工程に先立ってコーティングするプレコートとして使用することもできる。

【0070】本発明のインクジェット記録用コーティング材が塗工されたインクジェット記録用シートは、インクジェット記録方式によるファクシミリ、コピー、印刷機や各種プリンター等に好ましく適用できる。

【0071】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に制約されるものではない。なお、実施例において割合を示す「部」および「%」はそれぞれ重量部および重量%を意味する。

【0072】以下の実施例および比較例で調製したインクジェット記録用コーティング材の評価は、以下のようにして行った。

【コーティング材の評価】得られた各コーティング材を、あらかじめメタノールで表面を拭き取ったポリエチレンテレフタレートフィルムに、乾燥膜厚が10 $\mu$ mとなるようにバーコーダーにより塗布したのち、130 $^{\circ}$ Cの雰囲気下で3分間乾燥して試験片を作製した。得られた試験片につき、以下の方法により性能評価を行った。なお、特に断りのない限り、試験片への印刷は、染料系インクジェット用プリンター（セイコーエプソン社（株）製PM-700C）を使用し、ブラック、イエロー、シアン、マゼンタの4色のインクを用いて印刷した。

【0073】1. インク受感性|

(1) インク吸収性|

印刷終了1分後に印刷面を指で擦り、印刷面の状態を目視観察し、下記の基準で3段階評価を行った。

○：インクが擦れない

△：多少インクの擦れが認められる

jet recording sheet it can.

[0069] When applying coating material for inkjet recording of this invention, method of the prior public knowledge. When painting coating material for inkjet recording besides and this invention which can adopt for example brush coating, blade coater, roll coater, spin coater and electrodeposition or other method in the polyester film or other plastic film, other than post coating which coating is done, preceding the uniaxial drawing or biaxial drawing step in film of formation being completed, it can also use as precoat which coating it does.

[0070] It can apply ink jet recording sheet where coating material for inkjet recording of this invention was painted, to facsimile, copy, printing press and various printer etc due to ink jet recording desirably.

[0071]

[Working Example(s)] Next, listing Working Example, further more you explain this invention in detail, but this invention is not something which is restricted in Working Example below. Furthermore, "part" and "%" which shows ratio in Working Example means the respective parts by weight and weight %.

[0072] You appraised coating material for inkjet recording which is manufactured with Working Example and Comparative Example below, like below.

[Appraisal of coating material] In order in polyethylene terephthalate film which beforehand wiped off surface with methanol, for dry film thickness to become 10 $\mu$ m, after applying with the bar coater, 3 min drying each coating material which it acquires, under atmosphere of 130 $^{\circ}$ C, it produced test piece. performance evaluation was done concerning test piece which is acquired, with method below. Furthermore, if there is not especially notice, as for printing to test piece, you used printer (Seiko Epson Corp. (DB 69-054-9639) corporation Ltd. make PM-700C) for dye type inkjet, you printed making use of ink of 4-color of black, yellow, the cyan and magenta.

[0073] 1. ink receptivity

(1) Ink absorbancy

After printing end 1 min it rubbed printed surface with finger, the visual observation did state of printed surface, appraised 3 stages with the below-mentioned reference.

.circ.: Ink rubs

△: Some ink rubs is recognized

×：インクが擦れる|

X: Ink rubs

(2) インク固着性|

(2) Ink solid adhesion property

アルファベット文字を印刷、10分間放置した後、文字上に水滴を滴下、水滴が乾燥したときの印刷面の状態を目視観察し、下記の基準で3段階評価を行った。

It printed alphabet character, 10 min after leaving, it dripped water drop on the character, when water drop dries, visual observation it did state of the printed surface, appraised 3 stages with below-mentioned reference.

○：はっきりと文字が判別できる

.circ.: Character distinguishes clearly

△：にじみはあるものの文字の判別は可能

△ As for blot as for distinction of character of certain ones it is possible

×：全く文字が判別できない

X: Completely, it can distinguish character

(3) 鮮明性

(3) Clarity

印刷の鮮明さを目視観察し、下記の基準で3段階評価を行った。

Visual observation it did vividness of printing, appraised 3 stages with the below-mentioned reference.

○：にじみやむらがなく鮮明な画像

.circ.: Blot it stops, and others it is not, vivid image

△：にじみやむらがやや生じているが実用上問題ない

△ Blot it stops, and others occurs a little, but in regard to utility problem it is

×：にじみが著しい|

X: Blot considerable

【0074】2. 耐水性

[0074] 2. water resistance

アルファベット文字を印刷、10分間放置した後、文字上に水滴を滴下、1分後に印字部分を脱脂綿で擦り、下記の基準で3段階評価を行った。

It printed alphabet character, 10 min after leaving, it dripped water drop on the character, after 1 min rubbed printed part with absorbent cotton, appraised 3 stages with below-mentioned reference.

○：印刷面の脱離がない

.circ.: Liberation of printed surface it is

△：多少の印刷面の脱離が生じる

△ Liberation of some printed surface occurs

×：完全に印刷面が脱離する

X: Completely printed surface does liberation

3. 耐ブロッキング性

3. antiblocking property

試験片を指触し、下記の基準で3段階評価を行った。

Finger contact it did test piece, appraised 3 stages with below-mentioned reference.

○：べたつき感が全くない

.circ.: Sticky completely it is

△：ややべたつき感があるが、実用上問題ない

△ A little, there is a sticky, but in regard to utility problem it is

×：べたつき感が著しい

X: Sticky considerable

【0075】4. 耐カール性

[0075] 4. curl resistance

試験片を10平方センチ角に切り、これを25℃、湿度65%の雰囲気下で平らな台の上に24時間放置した。そしてカールしたフィルムの端と台との距離により評価した。

O: 5mm以下

Δ: 5~10mm

X: 10mm以上

#### [0076] 実施例1

<カチオン性多孔質有機粒子の調製> 多孔質有機粒子の水分散体AE866 (JSR (株) 製 固形分20.5%) 100部を攪拌しながら、カチオン性オリゴマー型界面活性剤 (商品名アデカカチオエースPD-50 旭電化工業 (株) 製) 3部を添加して、有機粒子表面の帯電状態をカチオン変性し、有機粒子分散体 (1) を調製した。得られた有機粒子分散体 (1) の物性値を表2に示す。なお、カチオン変性していない上記水分散体AE866を有機粒子分散体 (2) とし、その物性値も表2に示す。

<バインダーの合成> 攪拌機、温度計、ヒーター、単量体添加用ポンプおよび窒素ガス導入装置を備えたステンレス製オートクレーブに、初期成分として、水400部、水溶性高分子として部分けん化ポリビニルアルコール (商品名クラレPVA-203 クラレ (株) 製) の20%水溶液50部 (固形分換算)、2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (商品名V-50 和光純薬工業 (株) 製) の5%水溶液0.5部 (固形分換算) を仕込み、気相部を15分間窒素ガス置換したのち、65℃に昇温した。次いで、表1に示した単量体成分50部を、3時間かけて連続的に添加しつつ、70℃で乳化重合を行い、添加終了後75~80℃でさらに2時間熟成した。その後、25℃まで冷却して約1時間攪拌したのち、水で固形分濃度を20%に調整し、200メッシュの金網でろ過して、バインダー分散体 (1) を得た。

#### [0077]

It cut test piece in 10 square centimeter square, this under atmosphere of 25 °C and the humidity 65 % 24 hours left on planar platform. You appraised and with distance of edge and platform of film which curl is done.

.circ.: 5 mm or less

Δ 5 to 10 mm

X: 10 mm or greater

#### [0076] Working Example 1

<Manufacturing cation porous organic particle> While agitating aqueous dispersion AE866 (JSR Corporation (DB 69-056-7144) make solid component 20.5 %) 100 parts of porous organic particle, adding cation oligomeric surfactant ( tradename Adeka Catio-Ace PD - 50 Asahi Denka Kogyo K.K. (DB 69-057-1187) make) 3 part, cation modification it did static charge state of organic particle surface, manufactured organic particle scatterbody (1). property value of organic particle scatter body (1) which is acquired is shown in the Table 2. Furthermore, organic particle scatter body (2) with it does the above-mentioned aqueous dispersion AE866 which cation modification has not been done, shows also the property value in Table 2.

<Synthesis of binder> In stainless steel autoclave which has stirrer, thermometer, heater, monomer addition pump and the nitrogen gas inlet device, 20 % aqueous solution 50 part (solid fraction conversion) of partially saponified polyvinyl alcohol ( tradename Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750) PVA - 203 Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750) make), 5 % aqueous solution 0.5 part (solid fraction conversion) of 2, 2' - azobis (2 - amidino propane) dihydrochloride ( tradename V - 50 Wako Pure Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-8875) make) was inserted as initial stage component, water 400 part, as water soluble polymer, 15 min nitrogen gas substitution after doing gas phase part, temperature rise was done in 65 °C. Next, 3 hours applying monomer component 50 part which is shown in Table 1, while adding to continuous, it did emulsion polymerization with 70 °C, after addition ending furthermore 2 hours matured with 75 to 80 °C. after that, cooling to 25 °C, approximately 1 hour after agitating, you adjusted solid component concentration 20 % with water, filtered with metal screen of 200 mesh, acquired binder dispersion (1).

#### [0077]

partially hydrolyzed, degree of hydrolysis (saponification) is 88±1 mol %



【表 1】

単体種	組成比
	(重量部)
ブチルアクリレート	35
メチルメタクリレート	35
アクリルアミド	30

【0078】＜コーティング材の調製＞得られた有機粒子分散体（１）を８０部をステンレス製テーパータンクに計りとった。これを常温下、５０００rpmの回転数でホモミキサーで撹拌させながら、固形分濃度２０％のバインダー用ポリマー分散体１を２０部添加し、引き続き５０００rpmの回転数で１時間撹拌し、分散安定性に優れるコーティング材（１）を得た。このときの有機粒子とバインダーの重量比を表３に示す。コーティング材（１）について上記方法で評価を行い、結果を表４に示した。

#### 【0079】実施例２

多孔質有機粒子分散体として、実施例１中の有機粒子分散体（２）を用いた以外は、実施例１と同様にしてコーティング材（２）を得た。コーティング材（２）中の有機粒子とバインダーの重量比を表３に示す。コーティング材（２）について上記方法で評価を行い、結果を表４に示した。

#### 【0080】実施例３

１００部のＡＥ８６６にラウリルトリメチルアンモニウムクロライド（商品名コータミン２４Ｐ 花王（株））の２０％水溶液３部加えてカチオン変性して、多孔質有機粒子分散体（有機粒子分散体（３））を調製し、これを用いた以外は、実施例１と同様にしてコーティング材（３）を得た。コーティング材（３）中の有機粒子とバインダーの重量比を表３に示す。なお、有機粒子分散体（３）の物性を表２に示す。コーティング材（３）について上記方法で評価を行い、結果を表４に示した。

#### 【0081】比較例１

バインダー分散体（１）のみをコーティング材として用いて評価を行った。結果を表４に示した。

#### 【0082】

【Table 1】

[0078] <Manufacturing coating material> Organic particle scatter body (1) which it acquires you measured 80 parts in the stainless steel taper tank and took. While this under ambient temperature, with rotation rate of 5000 rpm agitating with the homogenizer, 20 part it added polymer dispersion 1 for binder of solid component concentration 20 %, the 1 hour agitated continuously with rotation rate of 5000 rpm, it acquired coating material (1) which is superior in dispersion stability. organic particle of this time and weight ratio of binder are shown in the Table 3. You appraised with above-mentioned method concerning coating material (1), showed result in Table 4.

#### [0079] Working Example 2

As porous organic particle scatter body, other than using organic particle scatter body (2) in Working Example 1, the coating material (2) was acquired to similar to Working Example 1. organic particle in coating material (2) and weight ratio of binder are shown in Table 3. You appraised with above-mentioned method concerning coating material (2), showed result in Table 4.

#### [0080] Working Example 3

20 % aqueous solution 3 part of lauryl trimethyl ammonium chloride (tradename Quartamin 24P Kao Corporation (DB 69-053-5703)) adding to AE866 of 100 parts, cation modified doing, it manufactured porous organic particle scatter body ( organic particle scatter body (3)), other than using this, it acquired coating material (3) to similar to Working Example 1. organic particle in coating material (3) and weight ratio of binder are shown in Table 3. Furthermore , property of organic particle scatter body (3) is shown in the Table 2. You appraised with above-mentioned method concerning coating material (3), showed result in Table 4.

#### [0081] Comparative Example 1

You appraised only binder dispersion (1) as coating material using. result was shown in Table 4.

#### [0082]

【表 2】

[Table 2]

有機粒子分散体	(1) (カチオン)	(2) (未変性)	(3) (カチオン)
粒子の比表面積(m <sup>2</sup> /g)	80	80	82
ゼータ電位(mV)	24	12	18

【0083】

[0083]

【表 3】

[Table 3]

	実施例			比較例
	1	2	3	1
有機粒子分散体	(1) カチオン	(2) 未変性	(3) カチオン	—
バインダー	(1)	(1)	(1)	(1)
有機粒子/バインダー(重量比)	85/15	85/15	50/50	0/100

【0084】

[0084]

【表 4】

[Table 4]

	実施例			比較例
	1	2	3	1
1. インク受理性				
1) インク吸収性	○	○	○	△
2) インク固着性	○	△	○	×
3) 鮮明性	○	△	○	△
2. 耐水性	○	○	○	×
3. 耐ブロッキング性	○	○	○	△
4. 耐カール性	○	○	○	△

【0085】表4に示された結果から、以下のことが明らかである。実施例1、3のコーティング材は、インク吸収性、インク固着性、鮮明性などのインク受理性、耐水性、耐ブロッキング性、耐カール性がいずれも優れた塗膜を形成することができる。また、実施例2のコーティング材は、多孔質有機粒子として、非カチオン性のもを用いた場合であり、インク受理性がやや低下するが、他の特性において優れている。一方、比較例1は、多

[0085] From result of being shown in Table 4, below is clear. coating material of Working Example 1, 3, ink absorbancy, ink solid adhesion property, clarity or other ink receptivity, water resistance, the antiblocking property and curl resistance can form coating which in each case is superior. In addition, coating material of Working Example 2 is when noncationic characteristic ones are used as porous organic particle, ink receptivity decreases a little, but it is superior in other

孔質有機粒子を添加しないために、インク受理性、耐水性のレベルが不十分である。

【0086】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録用コーティング材から、インク吸収性や鮮明性等のインク受理性、耐水性、耐ブロッキング性、および耐カール性等に優れたインクジェット記録用シートが得られる。また、本発明のインクジェット記録用シートは、上記特性に優れる。

characteristic. On one hand, as for Comparative Example 1, because porous organic particle is not added, the level of ink receptivity and water resistance is insufficient.

[0086]

[Effects of the Invention] From coating material for inkjet recording of this invention, ink jet recording sheet which is superior in ink absorbancy and clarity or other ink receptivity, water resistance, antiblocking property, and the curl resistance etc is acquired. In addition, ink jet recording sheet of this invention is superior in above-mentioned characteristic.